

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Dinko Ljoljo

Zagreb, 2012.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Davor Ljubas, dipl. ing.

Student:

Dinko Ljoljo

Zagreb, 2012.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se mentoru rada prof. dr. sc. Davoru Ljubasu na usmjeravanju prilikom izrade ovoga rada te na korisnim savjetima. Također se zahvaljujem asistentici Maji Zebić Avdičević, dipl. kem. ing. te laborantu Marku Skozritu na pruženoj pomoći prilikom mjerenja.

Dinko Ljoljo

SADRŽAJ:

SADRŽAJ.....	1
POPIS SLIKA.....	3
POPIS DIJAGRAMA.....	4
POPIS TABLICA.....	5
POPIS OZNAKA.....	6
SAŽETAK.....	7
1. UVOD.....	8
2. TEORIJSKA OSNOVA.....	9
2.1. Ugljični dioksid u vodi.....	9
2.2. Kalcijev i magnezijev karbonat.....	10
2.3. Otapanje karbonatnih stijena.....	12
2.4. Tvrdća vode.....	13
2.4.1. Karbonatna tvrdća vode.....	14
2.5. Alkalitet vode.....	15
3. TEHNOLOŠKI POSTUPCI OBRADE VODE.....	17
3.1. Ionska izmjena.....	17
3.1.1. Ionska dekarbonizacija.....	18
3.2. Dekarbonizacija vapnom.....	18
3.3. Zakiseljavanje vode.....	20
4. OPIS ZADATKA.....	22
4.1. Mjerenje.....	22
4.1.1. Električna vodljivost vode.....	23
4.1.2. pH-vrijednost vode.....	24
4.1.3. Alkalitet vode.....	25
4.1.3.1. „p“ alkalitet.....	26
4.1.3.2. „m“ alkalitet.....	26

4.1.4. Ukupna tvrdoća vode.....	27
4.1.5. Karbonatna tvrdoća vode.....	28
 5. REZULTATI PROVEDENIH ISPITIVANJA.....	30
5.1. Dekarbonizacija vapnom.....	31
5.1.1. Proračun količine vapna.....	32
5.1.2. Rezultati dekarbonizacije vode vapnom.....	34
5.2. Postupak zakiseljavanja vode.....	35
5.2.1. Priprema otopine HCl 0,5 M.....	37
5.2.2. Rezultati zakiseljavanja vode.....	38
5.3. Ionska izmjena.....	39
5.3.1. Rezultati ionske izmjene.....	42
 6. RANGIRANJE TEHNOLOŠKIH POSTUPAKA UKLANJANJA KARBONATNE TVRDOĆE VODE.....	44
6.1. Rangiranje prema stupnju smanjenja karbonatne tvrdoće vode.....	44
6.2. Rangiranje prema potrošnji električne energije.....	45
6.3. Rangiranje prema potrošnji kemikalija.....	46
6.4. Rangiranje prema cijeni.....	48
 7. ZAKLJUČAK.....	52
 8. POPIS LITERATURE.....	53

POPIS SLIKA

Slika 1. Pojavni oblici ugljične kiseline ovisno o pH vrijednostima

Slika 2. Kalcijev karbonat

Slika 3. Vapnenačke stijene (Sjeverni Velebit)

Slika 4. Različiti slučajevi odnosa tvrdoća i alkaliteta

Slika 5. Alkalitet i karbonatne vrste u vodi

Slika 6. Shematski prikaz laboratorijskog postrojenja ionske izmjene

Slika 7. Pojavni oblici ugljičnog dioksida u vodi

Slika 9. pH skala

Slika 10. Mjerenje pH vrijednosti vode

Slika 11. Promjena boje uzorka kod mjerenja „m“- alkaliteta

Slika 12. Određivanje ukupne tvrdoće vode

Slika 13. Promjena boje kod mjerenja ukupne tvrdoće vode

Slika 14. Kemikalije za određivanje karbonatne tvrdoće vode

Slika 15. Miješanje vode na magnetskoj mješalici

Slika 16. Filtriranje vode pomoću filter papira

Slika 17. Zakiseljavanje vode

Slika 18. Ultrazvučna kupelj

Slika 19. Laboratorijsko postrojenje ionske izmjene

POPIS DIJAGRAMA

Dijagram 1. Promjena pH-vrijednosti vode pri zakiseljavanju

Dijagram 2. Stupanj smanjenja KT

Dijagram 3. Potrošnja električne energije

Dijagram 4. Potrošnja električne energije za smanjenje karbonatne tvrdoće u iznosu od 1 °nj

Dijagram 5. Utrošak kemikalija za 1000 L obrađene vode

Dijagram 6. Utrošak kemikalija za smanjenje karbonatne tvrdoće u iznosu od 1 °nj

Dijagram 7. Ukupna cijena različitih postupaka za 1000 L obrađene vode

Dijagram 8. Ukupna cijena različitih postupaka za smanjenje karbonatne tvrdoće u iznosu od 1 °nj

POPIS TABLICA

Tablica 1. Tablični prikaz tvrdoće vode

Tablica 2. Udjeli hidrogenkarbonata, karbonata i hidroskida u alkalitetu vode u ovisnosti o rezultatima titracije

Tablica 3. Rezultati ispitivanja zagrebačke vode

Tablica 4. Rezultati dekarbonizacije vode vapnom

Tablica 5. Potrošnja kemikalija i električne energije pri dekarbonizaciji vapnom

Tablica 6. Rezultati zakiseljavanja vode

Tablica 7. Potrošnja kemikalija i električne energije pri zakiseljavanju vode

Tablica 8. Rezultati ionske izmjene vode

Tablica 9. Potrošnja kemikalija i električne energije pri ionskoj izmjeni vode

Tablica 10. Smanjenje karbonatne tvrdoće

Tablica 11. Utrošak električne energije

Tablica 12. Utrošak kemikalija za 1000 L obrađene vode

Tablica 13. Pregled troškova utroškom kemikalija za 1000 L obrađene vode

Tablica 14. Pregled troškova električne energije

Tablica 15. Ukupna cijena postupaka za 1000 L obrađene vode

Tablica 16. Ukupna cijena postupaka za smanjenje karbonatne tvrdoće od 1 °nj

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
T	K	Temperatura
P	W	Snaga
m	kg	Masa
p	Pa	Tlak
t	h	Vrijeme
V	m ³	Volumen
Q	m ³ /h	Protok
E ₁	kWh	Potrošnja električne energije za regeneraciju
E ₂	kWh	Potrošnja električne energije za ionsku izmjenu
E _{uk}	kWh	Ukupna potrošnja električne energije
c	mol/l	Koncentracija
κ	μS/cm	Električna vodljivost
pH	-	pH-vrijednost
KT	°nj	Karbonatna tvrdoća vode
UT	°nj	Ukupna tvrdoća vode
w	kg/kg	Maseni udio
n	mol	Množina tvari

SAŽETAK

Voda koja se koristi u industrijskim i energetske postrojenjima mora zadovoljiti tražene zahtjeve. Jedan od najčešćih zahtjeva vode za tehničku primjenu je smanjena karbonatna tvrdoća vode, budući da voda s visokom karbonatnom tvrdoćom može štetno djelovati na dijelove energetskog sustava.

Kroz ovaj rad dan je pregled karbonatnih vrsta u vodi te opis tri različita tehnološka postupka za uklanjanje karbonatne tvrdoće vode. Postupci su se proveli u laboratorijskom mjerilu te je pomoću dobivenih rezultata napravljena međusobna usporedba različitih procesa. Uz pomoć provedenih eksperimenata utvrđen je utrošak kemikalija i energije, a time i trošak za svaki postupak. Na kraju su rangirani tehnološki postupci prema različitim kriterijima te je dana ocjena o najučinkovitijem postupku.

1. UVOD

Voda je najrasprostranjenija, najpoznatija i najvažnija tekućina na Zemlji te prekriva približno 71% njene površine. Od ukupne količine vode na planetu, 97% je slana voda, a slatke vode je svega 3%. Najveći dio slatke vode nalazi se u ledenjacima i podzemnim vodama, dok se na površini nalazi svega 0,9% od ukupne količine slatke vode. Procjene kažu da za ljudsku uporabu preostaje oko 200 000 km³ slatke vode. [1]

Voda je ujedno i najkorištenija tekućina u termoenergetskim postrojenjima, nezamjenjiva zbog svojih svojstava kao što su visoki toplinski kapacitet, dostupnost i niska cijena. Voda koja se koristi u termoenergetskim postrojenjima mora biti prethodno podvrgnuta kemijskoj pripremi kako bi se odstranile sve štetne tvari iz vode koje utječu negativno na rad postrojenja. Jedan od najčešćih problema koji se javlja u ovakvim postrojenjima je nastajanje čvrstog taloga kamenca na ogrijevnim plohama. Kamenac nastaje taloženjem kalcijevih i magnezijevih soli koje su prisutne u „tvrdoj vodi“. Kako bismo izbjegli neželjene efekte (taloženje kamenca), vodu moramo tretirati odgovarajućim kemijsko-tehnološkim procesima sa svrhom smanjenja karbonatne tvrdoće vode. Karbonatnu tvrdoću čine kalcijevi i magnezijevi hidrogenkarbonati čijim raspadanjem nastaju karbonati koji se talože na površinama. U raznim industrijama i postrojenjima zahtjeva se voda smanjene karbonatne tvrdoće te je onda potrebno primijeniti jedan od raznih tehnoloških postupaka za tu svrhu. Najčešće se koriste postupci uklanjanja karbonatne tvrdoće vapnom, membranska tehnologija (reverzna osmoza i ultrafiltracija) te ionski izmjenjivači.

2. TEORIJSKA OSNOVA

2.1. Ugljični dioksid u vodi

Ugljični dioksid je plin bez boje te ima približno 50% veću gustoću od zraka. Kod većih koncentracija u zraku ima oštar, kiselkast miris. Koncentracija ugljičnog dioksida u atmosferi je približno 0,0388% (po volumenu). Ta se koncentracija lagano mijenja, s promjenom godišnjih doba, raste u jesen i zimu, kada je većina biljaka neaktivna. Najveći prirodni izvori CO₂ su povezani s vulkanskom aktivnošću Zemlje, procjenjuje se da vulkani izbace 130 do 230 milijuna tona CO₂ svake godine. Ljudske aktivnosti također imaju veliki utjecaj na emisije CO₂. Izgaranjem fosilnih goriva koncentracija CO₂ se povećala za 35% od početka industrijske revolucije. [2]

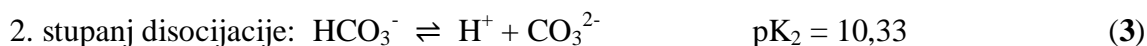
Voda se obogaćuje ugljičnim dioksidom iz dva razloga:

1. Kontakt s atmosferom koja sadrži CO₂ (0,0388%)
2. Prolaskom kroz humusno tlo koje je bogato ugljičnim dioksidom. Ugljični dioksid u humusnom tlu nastaje razgradnjom organskih tvari.

Otapanjem ugljičnog dioksida u vodi nastaje ugljična kiselina.

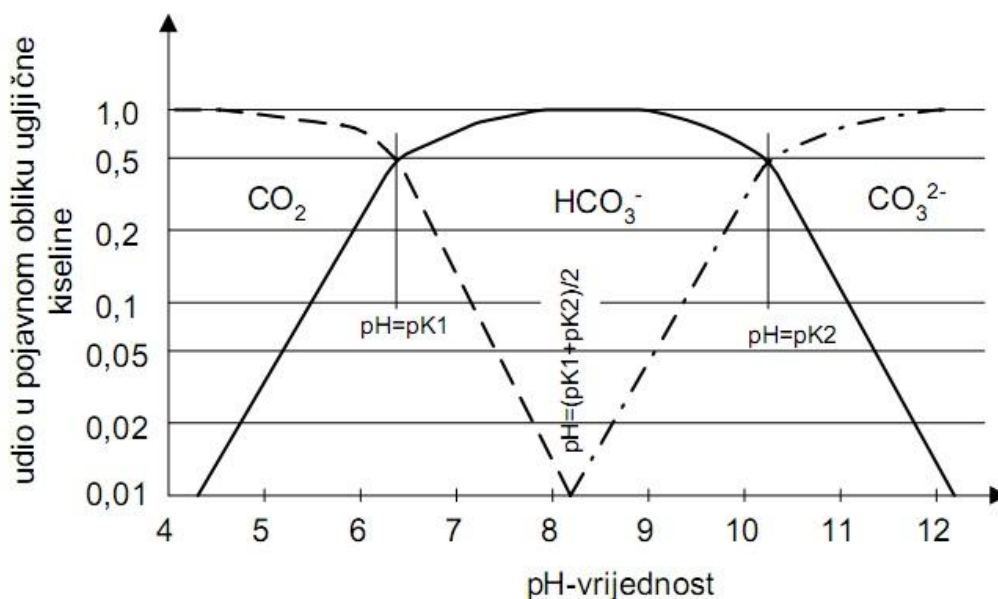


Ugljična kiselina može disocirati u dva stupnja:



Na taj način se nastaju karbonatni i hidrogenkarbonatni ioni.

Prema konstantama disocijacije javljaju se sljedeći oblici ugljične kiseline, prikazani na sljedećoj slici.



Slika 1. Pojavni oblici ugljične kiseline ovisno o pH vrijednostima [1]

2.2. Kalcijev i magnezijev karbonat

Karbonati su minerali koji u sebi sadrže anion CO_3^{2-} . Kada govorimo o karbonatnoj tvrdoći vode, najutjecajniji su kalcijev karbonat CaCO_3 te magnezijev karbonat MgCO_3 .

Kalcijev karbonat spada u nemetalnu mineralnu skupinu i veoma je značajan zbog svoje upotrebe. Primjenjuje se u građevini, medicini, farmaciji, kemijskoj industriji itd. Kalcijev karbonat ima svojstva tipičnih karbonata, otpušta CO_2 pri zagrijavanju i u reakcijama s jakim kiselinama. U prirodi kalcijev karbonat često pronalazimo u sedimentnim stijenama (vapnenac, krš). Boja kalcijevog karbonata je mliječno bijela iako su u prirodi varijacije u boji moguće zbog izmjene iona s drugim metalnim ionima željeza, cinka ili mangana. [3]



Slika 2. Kalcijev karbonat [3]

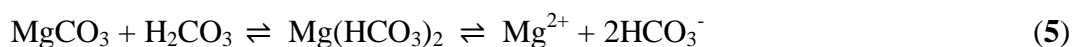
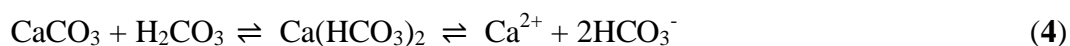
Magnezijev karbonat, MgCO_3 , je po svojim svojstvima jako sličan prethodno opisanom kalcijevom karbonatu. Primjena mu je rasprostranjena te svoje mjesto pronalazi u prehrambenoj industriji, protupožarnoj zaštiti, sportu itd. Magnezijev karbonat je također bijele boje i skupa sa kalcijevim karbonatom čini sastavni dio sedimentnih stijena. Na sljedećoj slici su prikazane sedimentne stijene na području Velebita, na kojima se dobro vidi karakteristična sivo-bijela boja, odlika stijena koje u sebi sadrže magnezijeve i kalcijeve karbonate.



Slika 3. Vapnenačke stijene (Sjeverni Velebit) [4]

2.3. Otapanje karbonatnih stijena

Kada voda bogata ugljičnim dioksidom dođe u dodir s karbonatnim stijenama dolazi do otapanja kalcijevih i magnezijevih karbonata. Zbog povećanog ugljičnog dioksida u vodi dolazi do stvaranja ugljične kiseline koja prevodi karbonate iz slabo topive forme (CaCO_3 , MgCO_3) u vrlo topivu hidrogenkarbonatnu formu ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$) [1]. Navedene reakcije dane su u sljedećim jednadžbama



Jednadžbe (4) i (5) prikazuju sumarnu reakciju otapanja karbonatnih stijena. Reakcija započinje s disocijacijom ugljične kiseline (6):



Proton, H^+ , koji je nastao disocijacijom ugljične kiseline reagira s karbonatnim anionom (8), koji je nastao disocijacijom kalcijeva ili magnezija karbonata (7):



Na ovaj način se odvija otapanje kalcijevih karbonata (postupak je analogan za magnezijeve karbonate), što znači da je otapanje karbonata moguće dokle postoji višak protona koji nastaje disocijacijom ugljične kiseline. Količina slobodnog CO_2 kod koje nema daljnjeg otapanja karbonata, a, niti izlučivanja karbonata, naziva se ravnotežni slobodni ugljični dioksid. Zaključujemo da je sadržaj CO_2 presudan za karbonatnu ravnotežu u vodi i ukoliko imamo ravnotežnu količinu slobodnog ugljičnog dioksida voda neće biti sklona taloženju niti agresivnom ponašanju. Smanjivanjem količine ugljičnog dioksida (ugljične kiseline) dolazi do pretvorbe dobro topivih hidrogenkarbonata ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$) u netopivu formu (CaCO_3 , MgCO_3).

Takav gubitak ugljične kiseline dovodi do nastajanja i taloženja kamenca. Smanjivanje količine slobodnog CO_2 najčešće je posljedica raznih postupaka pripreme vode (zagrijavanje, aeracija, raspršivanje, ...). Karbonatna tvrdoća i ugljični dioksid su usko povezani te je vrlo lako da voda prilikom tehničke primjene prijeđe iz ravnotežnog stanja u stanje agresivnosti ili taloženja. [1]

2.4. Tvrdoća vode

Tvrdoća vode je pučki naziv iz prošlosti koji se zadržao sve do danas. Naziv potječe iz kućanske upotrebe vode za pranje rublja, jer se tvrdom vodom nazivala ona voda na koju je trebalo utrošiti više sapuna kako bi se dobila sapunica. Tvrdoća vode je svojstvo vode koje nam govori o količini minerala sadržanih u vodi. Razlikujemo nekoliko različitih tvrdoća vode, a to su ukupna tvrdoća (UT), karbonatna tvrdoća (KT), ostatna tvrdoća (OT) ili nekarbonatna tvrdoća, kalcijeva tvrdoća (CaT) te magnezijeva tvrdoća (MgT) [5].

Tablica 1. Tablični prikaz tvrdoće vode

Karbonatna KT	Ostatna OT	Kalcijeva CaT	Magnezijeva MgT
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	CaSO_4	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$
$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	MgSO_4	CaSO_4	MgSO_4
	CaCl_2	CaCl_2	MgCl_2
	MgCl_2		

Ukupnu tvrdoću (UT) sačinjavaju sve kalcijeve i magnezijeve soli sadržane u vodi, tj. ne samo one vezane na ugljičnu kiselinu u obliku hidrogenkarbonata već i one vezane na kloride, sulfate, nitrate, fosfate i dr. anione. Stoga vrijedi da je ukupna tvrdoća jednaka sumi kalcijeve i magnezijeve tvrdoće:

$$\text{UT} = \text{CaT} + \text{MgT} \quad (9)$$

Tvrdoća vode se može izraziti različitim jedinicama. Prema SI sustavu osnovna jedinica za tvrdoću vode mmol/L, ali tradicijski su se zadržali i dosta se primjenjuju u inženjerskoj praksi, sljedeće jedinice za tvrdoću: stupnjevi tvrdoće (njemački, engleski, francuski, itd.), ppm CaCO_3 i dr. U Hrvatskoj je najzastupljeniji njemački stupanj °nj koji se definira kao ona tvrdoća vode koja u jednoj litri vode sadrži 10 mg CaO. Ekvivalentna težina (E_t) nekog kemijskog elementa ili spoja je atomska/molarna masa podijeljena s brojem aktivnih valencija:

$$E_t = \frac{M}{v} \quad (10)$$

M – molarna masa (mg/mmol)

v – valencija atoma

Odnosi među jedinicama:

• 1 mmol/l	56 mg CaO/l
• 1 mval/l	28 mg CaO/l
• 1 °nj	10 mg CaO/l
• 1 °f	10 mg CaCO ₃ /l = 5,6 mg CaO/l
• 1 ppm CaCO ₃	1 mg CaCO ₃ /l = 0,56 mg CaO/l

$$1 \text{ mval/l} = 2,8 \text{ °nj} = 5 \text{ °f} = 50 \text{ ppm CaCO}_3 \quad (11)$$

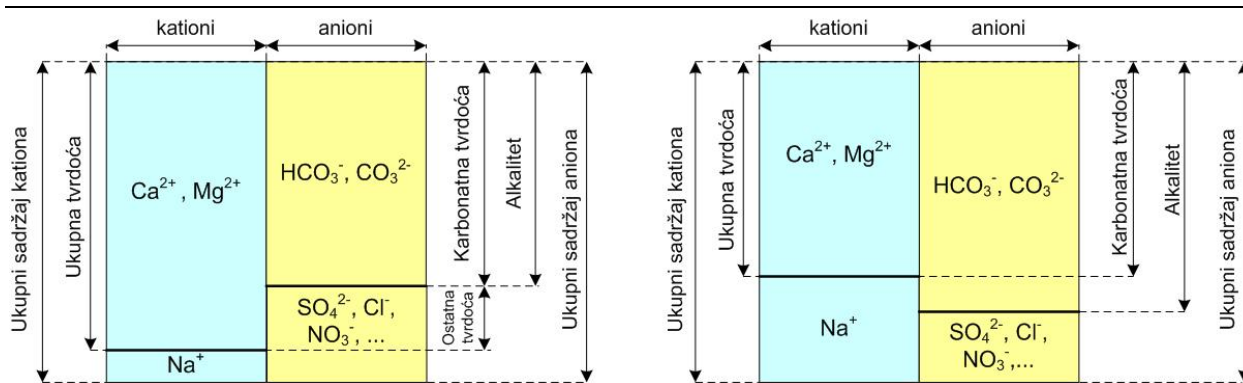
$$1 \text{ °nj} = 1/2,8 \text{ mval/l} = E_t/2,8 \text{ mg/l} \quad (12)$$

2.4.1. Karbonatna tvrdoća vode

Karbonatnu tvrdoću sačinjavaju kalcijevi i magnezijevi bikarbonati i karbonati kao dio ukupne tvrdoće. Najčešće se karbonatna tvrdoća izražava u mg CaO/l tj. °nj ili mval/l. Određivanje karbonatne tvrdoće provodi se mjerenjem m-alkaliteta vode. Karbonatna tvrdoća (KT) jednaka je m-alkalitetu ako vrijednost ukupne tvrdoće (UT) premašuje vrijednost m-alkalitet. Međutim, ako je m-alkalitet veći od ukupne tvrdoće (UT) tada je karbonatna tvrdoća (KT) po iznosu jednaka ukupnoj tvrdoći. Oba slučaja prikazani su grafički na slici (4). Ponekad je moguće koristiti i izraz:

$$UT = KT + OT \quad (13)$$

iz kojeg možemo izračunati ostatnu tvrdoću (OT). Međutim ovaj izraz vrijedi samo onda kada imamo nizak udio natrija, a što je najčešći slučaj u prirodnim vodama, što se jasno vidi i sa sljedeće slike.



Slika 4. Različiti slučajevi odnosa tvrdoća i alkaliteta [1]

Ostatnu tvrdoću (OT) čine preostale kalcijeve i magnezijeve soli tj. sulfati, kloridi, nitrati, silikati i dr. Izražava se isto kao i karbonatna tvrdoća, najčešće u $^\circ\text{nj}$.

2.5. Alkalitet vode

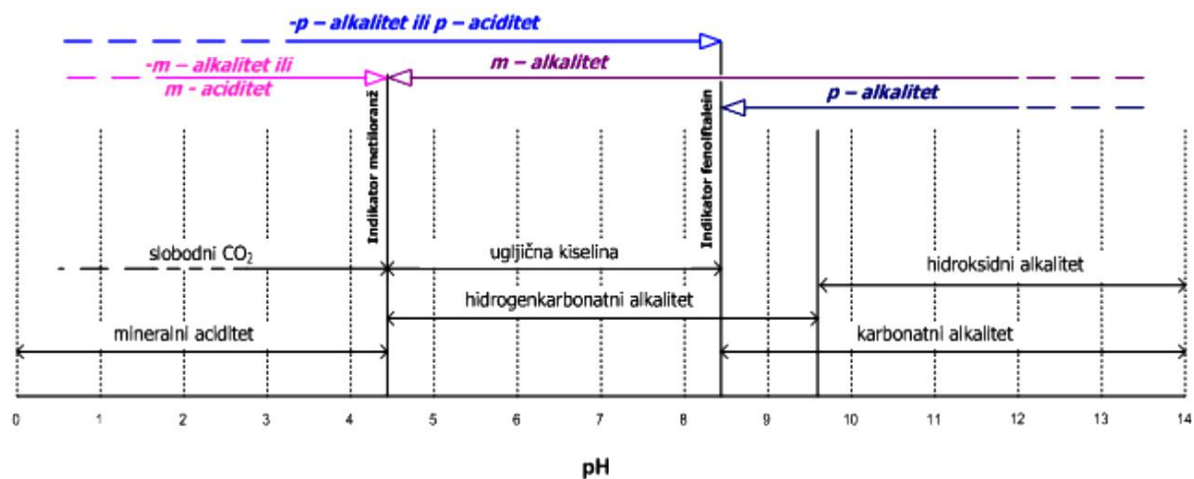
Mjera kapaciteta vode za neutralizaciju jakih kiselina naziva se alkalitet vode. U prirodnim vodama odnosi se na baze HCO_3^- , CO_3^{2-} i OH^- te na vrste koje mogu biti prisutne u nižim koncentracijama poput silikata, amonijaka i fosfata. Što je alkalitet vode veći, to je veći kapacitet vode za neutralizacijom kiseline. Alkalitet vode mjerimo utroškom standardne otopine kiseline do završene točke titracije. Razlikujemo završne točke titracije prema pH vrijednosti, a to su „m“ i „p“ alkalitet [1]:

- „m“ – alkalitet označava indikator „Methylorange“ (metiloranž), a promjena boje indikatora se odvija pri pH vrijednosti 4,2 – 4,4
- „p“ – alkalitet označava indikator fenolftalein, a promjena boje indikatora se odvija kod pH vrijednosti 8,2 – 8,4

Alkalitet vode [Alk] je definiran prema sljedećoj jednadžbi, a izražena je u mol/l:

$$[\text{Alk}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad [\text{mol/l}] \quad (14)$$

Kada se za uzorak određuju oba alkaliteta, uvijek se prvo određuje „p“ – alkalitet, a zatim se nastavlja do završne točke indikatora metiloranž. Vrijednost „m“ – alkaliteta ukupni je utrošak standardne kiseline poznatog normaliteta od početka titracije.



Slika 5. Alkalitet i karbonatne vrste u vodi [1]

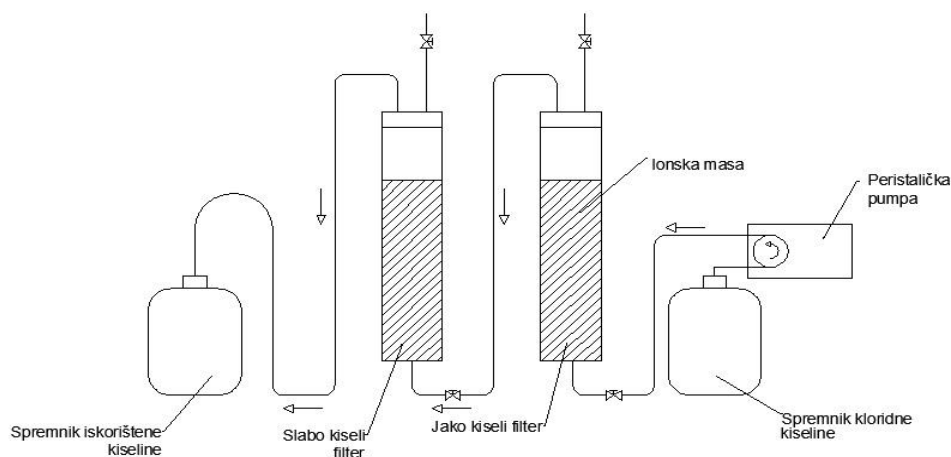
3. TEHNOLOŠKI POSTUPCI OBRADE VODE

3.1. Ionska izmjena

Ionska izmjena je proces u kojem se neželjeni ioni prisutni u vodi zamjenjuju prihvatljivim ionima. Ionski izmjenjivači su netopivi makromolekularni polielektroliti koji pokazuju sposobnost izmjene iona, odnosno to su, ustvari, krute kiseline, baze ili soli. Osnovna struktura ionskog izmjenjivača sastoji se od nepokretnih iona koji su kompenzirani pokretnim ionima suprotnog naboja, kako bi se sačuvala elektroneutralnost strukture. Pokretni ioni se zamjenjuju u procesu ionske izmjene i ovisno o tipu upotrijebljenog izmjenjivača, proces se upotrebljava za dobivanje različitih tipova vode. Ionska masa se najčešće dobiva procesima polimerizacije na bazi stirena, divinil benzena te na bazi metaakrilne kiseline. Tri fundamentalna zahtjeva za materijal ionske mase su [6] :

- interna struktura koja dozvoljava difuziju iona
- struktura sadrži aktivne skupine s fiksnim ionskim nabojem
- električna neutralnost strukture

Veličina zrna ionske mase kreće se najčešće u praksi od 0,3 do 0,5 mm promjera. Volumen ionske mase (smole) je svega nekoliko litara za laboratorijsku uporabu pa sve do nekoliko kubnih metara za industrijsku primjenu. Kako bi se izbjegla oštećenja ionske mase, voda koja se propušta kroz ionski izmjenjivač treba biti prethodno filtrirana. Zbog zasićenja ionske mase potrebno je povremeno vršiti regeneraciju. Razlikujemo istosmjernu i protusmjernu regeneraciju.



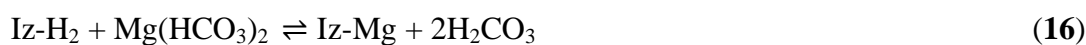
Slika 6. Shematski prikaz laboratorijskog postrojenja ionske izmjene

Prema vrsti iona koji se izmjenjuju, ionske mase dijelimo u dvije skupine:

1. Kationski izmjenjivači
2. Anionski izmjenjivači

3.1.1. Ionska dekarbonizacija (K_1)

Pomoću slabo kiselih kationskih izmjenjivača K_1 mogu se dekarbonizirati vode koje su fizikalno čiste (prethodno filtrirane). Reakcije izmjene iona su sljedeće:



Ovim postupkom se dobiva voda vrlo male karbonatne tvrdoće koja se za tehničku primjenu kreće u granicama od 0,04 – 0,2 mval/l. [7]

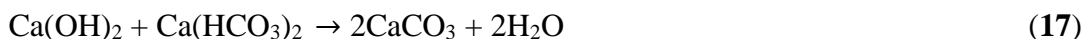
3.2. Dekarbonizacija vode vapnom

Dekarbonizacija vode vapnom spada u taložne postupke. Taložni postupci se zasnivaju na kemijskoj transformaciji pojedinih soli iz topljivih u netopljivu formu. Netopljive soli se zatim istalože na dnu taložnog reaktora te se filtracijom uklanjaju iz vode. Soli se transformiraju iz topljive u netopljivu formu zbog dodavanja kemikalija koje omogućuju taj proces. Prema vrsti kemikalija, taložne procese možemo podijeliti na:

- Dekarbonizacija vapnom
- Uklanjanje ostatne tvrdoće natrijevim karbonatom
- Umekšavanje natrijevom lužinom

Dekarbonizacija vode vapnom jedan je od najstarijih procesa umekšavanja vode te ujedno i jedan od najkorištenijih postupaka za uklanjanje karbonatne tvrdoće vode. Prva upotreba vapna kao sredstva za uklanjanje karbonatne tvrdoće bilježi se 1841. godine, kada se vapno dodavalo u rijeku Temzu kako bi se voda umekšala. Clark je bio prvi koji je postupak uveo u praksu i to 1852. godine [7] .

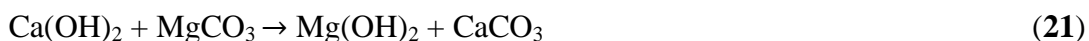
Postupak započinje dodavanjem gašenog vapna Ca(OH)_2 u vodu, a time dolazi do reakcije između kalcijevog hidrogenkarbonata i kalcijeva hidroksida (vapna). Nastaje slabo topivi kalcijev karbonat koji se onda izdvaja kao talog. Navedene reakcije su prikazane sljedećom jednadžbom:



Međutim, dolazi i do reakcije slobodnog CO_2 s vapnom te dolazi do stvaranja kalcijeva hidrogenkarbonata čime raste karbonatna tvrdoća (18), ali se ona brzo eliminira prema već opisanoj reakciji (17). Ugljična kiselina također reagira sa kalcijevim hidroksidom te nastaje kalcijev karbonat CaCO_3 (19).



Reakcijom između magnezijeva hidrogenkarbonata i gašenog vapna dolazi do nastajanja magnezijevog karbonata (MgCO_3) koji je relativno dobro topiv u vodi (70 mg/l) pa će efekt taloženja u vodi izostati (20). Tek dodatkom suviška vapna dolazi do daljnje pretvorbe u magnezijev hidroksid (Mg(OH)_2) koji se skupa sa kalcijevim karbonatom izdvaja u netopivoj formi (21).



Važno je istaknuti da se dekarbonizacijom vode vapnom uklanjaju samo kalcijevi i magnezijevi ioni iz vode, dok sadržaj natrija ostaje relativno nepromijenjen. Znači da ovim postupkom dolazi samo do smanjivanja karbonatne tvrdoće dok ostatna tvrdoća ostaje ista. Industrijska postrojenja za dekarbonizaciju vapnom se sastoje od sljedećih komponenti:

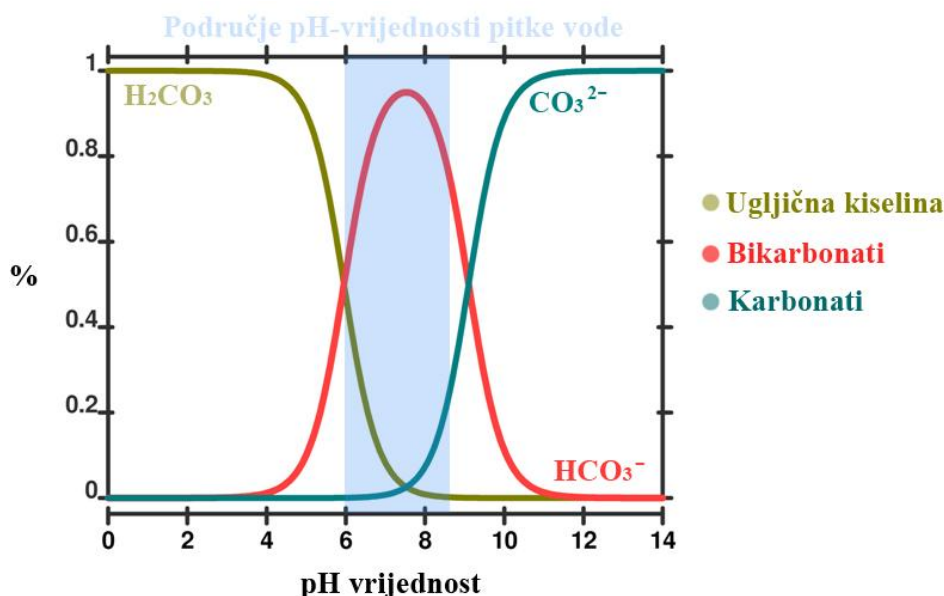
- reaktor (posuda u kojoj se odvija taloženje)
- uređaj za pripremu i doziranje vapna (vapno se dozira u formi vodene suspenzije pod nazivom vapneno mlijeko)
- uređaji za filtraciju

- uređaji za obradu otpadne vode i mulja

3.3. Zakiseljavanje vode

Zakiseljavanje vode jedan je od najjednostavnijih postupaka uklanjanja karbonatne tvrdoće vode, ali se, međutim, rijetko koristi za industrijsku primjenu zbog tehničkih problema primjene i cijene u odnosu na ostale industrijske postupke uklanjanja karbonatne tvrdoće. Uglavnom se ovaj postupak primjenjuje u laboratorijskim postupcima. Zakiseljavanje vode se nekada koristi i za tretiranje pitke vode, budući da niža pH vrijednost vode usporava širenje bakterija i mikroorganizama u vodi. [8]

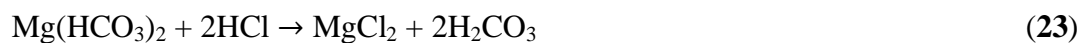
Napojna voda za razne tehničke primjene, često se uzima iz javnog vodovoda te se dodatnim postupcima tretira do željene kvalitete. Voda iz vodovoda se najčešće nalazi u području pH vrijednosti od 6,5 do 8,5. Kako bi što bolje shvatili sam proces zakiseljavanja važna je raspodjela pojavnih oblika ugljičnog dioksida otopljenog u vodi, koji je prikazan na sljedećoj slici.



Slika 7. Pojavni oblici ugljičnog dioksida u vodi (izrađeno prema [8])

Sa slike 7 je vidljivo da je voda, koja se nalazi u sivom označenom području (pH 6,5-8,5), bogata hidrogenkarbonatima koji su glavni uzroci visoke karbonatne tvrdoće vode. Dodavanjem kiseline u vodu potičemo snižavanje pH vrijednosti vode te se na taj način potiče prevođenje karbonatnih i bikarbonatnih iona u ugljičnu kiselinu. Među mineralnim kiselinama koje se često koriste za zakiseljavanje vode u laboratorijima je klorovodična kiselina (HCl), koja spada u jake kiseline te

potpuno disocira u vodi. Količina kiseline koja se mora dodati ovisi o koncentraciji bikarbonata u vodi. Pojednostavljene kemijske reakcije zakiseljavanja vode klorovodičnom kiselinom mogu se prikazati sljedećim jednadžbama:



Produkti reakcije su kalcijevi i magnezijevi kloridi te ugljična kiselina. Kalcijevi i magnezijevi kloridi su soli koje su relativno dobro topive u vodi. Ugljični dioksid se uklanja iz vode jednim od mnogobrojnih postupaka za uklanjanje CO_2 iz vode, poslije uklanjanja CO_2 ostaje nam voda s niskim udjelom bikarbonata.

4. OPIS ZADATKA

U ovom zadatku je potrebno dati pregled tri različita tehnološka postupka uklanjanja karbonatne tvrdoće iz vode te napraviti njihovu međusobnu usporedbu u pogledu potrošnje kemikalija, cijene te utroška električne energije. U Laboratoriju za vodu, gorivo i mazivo Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu provedeni su i eksperimenti u kojima su se primijenile neke od metoda uklanjanja karbonatne tvrdoće iz vode.

4.1. Mjerenje

Tokom ispitivanja mjerile su se sljedeće veličine: „p“ i „m“ alkalitet, karbonatna i ukupna tvrdoća vode, pH vrijednost, električna vodljivost vode i temperatura.

Mjerna aparatura:

- pH metar (Knick)
- konduktometar (Knick)
- tikvice
- menzura
- bireta
- pipeta
- uređaj za mjerenje potrošnje električne energije (Oregon Scientific)

Kemikalije za mjerenje:

- Kompleksin tablete (Kemika)
- 10% -tna otopina amonijaka
- Kompleksal otopina M/56 (Kemika)
- Kloridna kiselina 0,1N (Kemika)
- Methylorange (metiloranže) - pH 3,1-4,4 (Kemijsko-tehnički laboratorij Zagreb)
- Phenolphthalein (fenolfthalein) - pH 8.3-10 (Kemijsko-tehnički laboratorij Zagreb)

Ostali pomoćni uređaji:

- Magnetska mješalica (IKA Labortechnik)

- Ultrazvučna vodena kupelj (Bandelin Sonorex)

4.1.1. Električna vodljivost vode

Mjera za količinu iona u vodi naziva se električna vodljivost te je određuje koncentracija otopljenih soli u vodi. Porastom temperature vode za 1°C električna vodljivost poraste za 2%. Stoga se vodljivost općenito odnosi na utvrđenu temperaturu. Električna vodljivost vode najviše ovisi o sadržaju iona koji se nalaze u vodi, odnosno o količini minerala koji su otopljeni u vodi. Električna vodljivost vode varira od cca. 0,054 $\mu\text{S}/\text{cm}$ za demineraliziranu vodu, do 200 – 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ kod uobičajne vode za piće, sve do 1500 – 5000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ kod bočate vode, a više vrijednosti pokazuje morska voda (npr. voda iz Atlantskog oceana ima vodljivost i do 50 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$). [9]

Instrument za mjerenje vodljivosti naziva se konduktometar, a mjerna jedinica električne vodljivosti je mikrosiemens ($\mu\text{S}/\text{cm}$) ili milisiemens (mS/cm) po centimetru.

Prije samog početka mjerenja potrebno je pažljivo isprati elektrodu konduktometra demineraliziranom vodom kako bi dobili što točnija mjerenja. Ispiranje demineraliziranom vodom je potrebno zbog toga što se na konduktometru mogu nalaziti soli ili nekakve druge tvari, koje bi dovele do kontaminacije uzorka vode te na taj način utjecali na točnost mjerenja. Konduktometar treba biti kalibriran prije početka mjerenja tako da možemo znati da očitavamo dobre rezultate. Prilikom mjerenja poželjno je miješati uzorak kako bi se dobili što konzistentniji rezultati. Postupak mjerenja električne vodljivosti je prikazan na sljedećoj slici.



Slika 8. Mjerenje električne vodljivosti vode

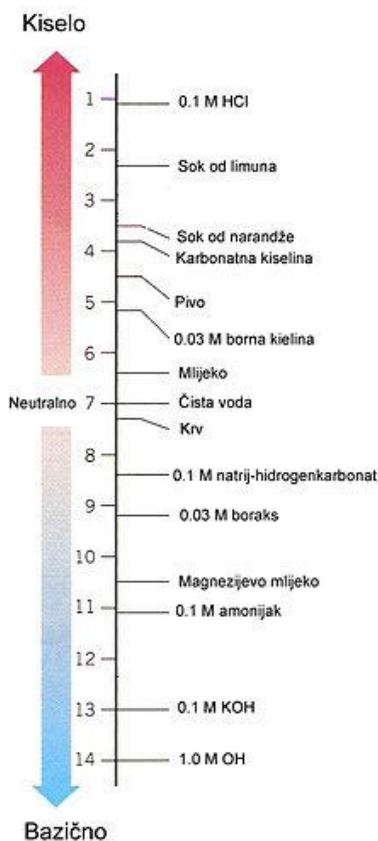
4.1.2. pH vrijednost vode

pH vrijednost je aktivitet pozitivnih vodikovih iona u nekoj otopini. Ovisno o koncentraciji vodikovih iona mijenja se pH vrijednost te razlikujemo:

- Kiselost (višak H^+ iona)
- Lužnatost (manjak H^+ iona)

$$pH = -\log_{10} [H^+] \quad (24)$$

Za očitavanje pH vrijednosti koristi se skala u rasponu vrijednosti od 0 do 14. Neutralnom vrijednošću se smatra kada pH iznosi 7, jer tada tvar nije niti lužnata, niti kisela. Raspon od 0 do 7 odgovara kiselom karakteru mjerene tvari, dok raspon od 7 do 14 odgovara lužnatom karakteru određene tvari. Raspodjela na skali je eksponencijalna, pa je tako neka tvar s pH vrijednošću 4 deset puta kiseliya od tvari s pH vrijednosti 5. Obična voda na 25 °C mora reagirati neutralno do slabo alkalno, ima pH vrijednost 7-7,4, to je vrijednost koji očekujemo od pitke vode. Kisele vode nagrizaaju cijevi, dok alkalne stvaraju talog.



Slika 9. pH skala [4]

Mjerenja pH vrijednosti moguće je provesti na više načina: pH metrom, tekućim indikatorom i indikator papirima. Najtočniju vrijednost pokazuje pH metar. Oprema koja se koristila za mjerenje pH vrijednosti je pH-metar, magnetska mješalica, magnetič, držač sonde te boca za ispiranje. pH metar je prije upotrebe potrebno kalibrirati kako bi mjerenja bila što točnija.

Prije mjerenja elektrodu pH metra treba isprati demineraliziranom vodom te u tikvicu ubaciti magnet. Tikvicu stavimo na magnetsku mješalicu koja miješa uzorak vode kako bi se dobila što točnija mjerenja. Rezultati mjerenja u početku variraju te je potrebno ostaviti pH metar određeno vrijeme kako bi se ustalila vrijednost. Rezultati pH vrijednosti nam olakšavaju daljnja mjerenja „m“ i „p“ - alkaliteta budući da nam govore u kojem području alkaliteta se nalazimo.



Slika 10. Mjerenje pH vrijednosti vode

4.1.3. Alkalitet vode

Alkalitet vode je mjera kapaciteta vode za neutralizaciju jakih kiselina. Što je alkalitet vode veći, to je veći kapacitet vode za neutralizacijom kiseline. Alkalitet vode mjerimo utroškom standardne otopine te tako prema završnoj točki titracije pH vrijednosti razlikujemo „m“ i „p“ - alkalitet. Nazivi „m“ i „p“ - alkalitet su dobili zbog indikatora metiloranž (pH 4,2 - 4,4) te indikatora phenolphthalein (fenolftalein) (pH 8,2 - 8,4). Uvijek se prvo određuje „p“ - alkalitet pa zatim „m“ - alkalitet ako se pretpostavlja da je riječ o prirodnim vodama.

Ovisno o odnosu „m“ i „p“- alkaliteta moguće je zaključivati o sadržaju pojedinih vrsta alkaliteta prema sljedećoj tablici:

Tablica 2. Udjeli hidrogenkarbonata, karbonata i hidroksida u alkalitetu vode u ovisnosti o rezultatima titracije

Rezultat titracije	Hidrogenkarbonati	Alkalitet karbonati	Hidroksidi
$p = 0$	m	0	0
$2p < m$	$m - 2p$	2p	0
$2p = m$	0	2p	0
$2p > m$	0	$2(m - p)$	$2p - m$
$p = m$	0	0	m

4.1.3.1. „p“- alkalitet vode

„p“- alkalitet se određuje tako da se prvo uzme uzorak vode od 100 ml i u taj uzorak ulijemo indikator fenolftalein. Nakon toga uzorak titriramo s kloridnom kiselinom (0,1 N HCl), a „p“- alkalitet se mjeri utroškom kloridne kiseline. Međutim, kada uzorku dodajemo fenolftalein, a on pritom ne promijeni svoju boju, znači da imamo vodu čija pH vrijednost ne prelazi 8,2, odnosno da nema „p“- alkalitet te da u vodi imamo hidrogenkarbonate. Ukoliko je voda ipak dovoljno lužnata ($pH > 8,2$) tada dodavanjem fenolftaleina uzorak promijeni svoju boju u ljubičastu. Nakon toga se uzorak titrira sve dok ne dođe do promjene boje iz ljubičaste u prozirnu kakvu je uzorak imao i na početku. Utroškom kloridne kiseline tada dobivamo „p“- alkalitet koji se izražava u mval/l.

4.1.3.1. „m“- alkalitet vode

„m“- alkalitet određujemo na način da se uzme uzorak od 100 ml i u taj uzorak dodamo 2 „čepa“ indikatora metiloranž koji uzrokuje promjenu boje uzorka u narančastu. Uzorak se poslije toga titrira sa kloridnom kiselinom (0,1 N HCl) koja spušta pH vrijednost do željene točke, a utroškom kloridne kiseline znamo koliki nam je „m“- alkalitet tako da jednostavno sa skale očitamo koliko je milimetara kloridne kiseline utrošeno od početka titracije. Utrošak kloridne kiseline očitamo onda kada dođe do promjene boje uzorka iz početne narančaste u crvenu („boja luka“).



Slika 11. Promjena boje uzorka kod mjerenja „m“- alkaliteta

4.1.4. Ukupna tvrdoća vode

Ukupna tvrdoća nam daje sumu kalcijevih i magnezijevih soli. Već smo naglasili da ako vrijednost ukupne tvrdoće premašuje iznos „m“- alkaliteta tada je karbonatna tvrdoća jednaka „m“- alkalitetu, a ukoliko je iznos „m“- alkaliteta veći od ukupne tvrdoće tada je karbonatna tvrdoća jednaka ukupnoj tvrdoći (Slika 4.).

Ukupna tvrdoća se određuje tako da se uzme uzorak vode od 100 ml te se u uzorak doda 2 ml otopine 10%-tnog amonijaka (NH_3). Poslije toga se ubaci jedna kompleksin tableta (eriokrom crno T+ pufer) te se uzorak miješa dok se tableta potpuno ne otopi u vodi.



Slika 12. Određivanje ukupne tvrdoće vode

Otapanjem te tablete dobili smo uzorak vinsko crvene boje koji je posljedica vezanja iona magnezija i kalcija na indikator eriokrom. Zatim se uzorak titrira otopinom kompleksala. Sustav je kalibriran na taj način da je utrošak kompleksala od 1 ml ekvivalentan stupnju tvrdoće od 1° nj. Jednostavnim očitavanjem utroška otopine kompleksala dolazimo do iznosa ukupne tvrdoće.



Slika 13. Promjena boje kod mjerenja ukupne tvrdoće vode

4.1.4. Karbonatna tvrdoća vode

Karbonatnu tvrdoću čine kalcijevi i magnezijevi hidrogenkarbonati otopljeni u vodi. Laboratorijskim mjerenjima smo dobili da vrijednost ukupne tvrdoće premašuje vrijednost „m“-alkaliteta, što znači da je karbonatna tvrdoća vode jednaka „m“-alkalitetu. Znači da je postupak određivanja karbonatne za ovaj slučaj jednak već prethodno opisanom postupku određivanja „m“-alkaliteta. Očitavajući potrošnju kloridne kiseline dobijemo iznos „m“-alkaliteta odnosno karbonatne tvrdoću, gdje vrijedi da je 1 mm stupca potrošene kiseline ekvivalentan 1 mval/l. Kako bi dobili iznos karbonatne tvrdoće u stupnjevima njemačkim (°nj) potrebno je iznos u mval/l pomnožiti sa 2,8 zbog definiranog odnosa među različitim jedinicama tvrdoće vode.

$$1 \text{ mval/l} = 2,8 \text{ °nj} = 5 \text{ °f} = 50 \text{ ppm CaCO}_3 \quad (25)$$



Slika 14. Kemikalije za određivanje karbonatne tvrdoće vode

5. REZULTATI PROVEDENIH ISPITIVANJA

U laboratorijskom mjerilu smo proveli tri različita postupka uklanjanja karbonatne tvrdoće vode te ćemo sada prikazati rezultate svakih od tih postupaka zasebno, a poslije napraviti međusobnu usporedbu. Cilj provođenja ovih postupaka je bio smanjivanje karbonatne tvrdoće vode, stoga smo ispitivali parametre ključne za međusobnu usporedbu različitih procesa:

- Ukupna tvrdoća
- Karbonatna tvrdoća
- „m“- alkalitet
- „p“- alkalitet
- pH vrijednost
- Električna vodljivost
- Utrošak kemikalija
- Utrošak energije

Za početne uzorke ispitivanja smo uzeli zagrebačku vodu iz gradskog vodovoda, koja će služiti kao referentna točka u usporedbi postupaka za uklanjanje karbonatne tvrdoće. Rezultati su prikazani sljedećom tablicom:

Tablica 3. Rezultati ispitivanja zagrebačke vode

Zagrebačka voda	Iznos	Jedinice
UT	16,4	°nj
"m"- alkalitet	5,8	mval/l
KT	16,24	°nj
pH	7,6	
"p" alkalitet	0	mval/l
Elek. vodljivost	658	μS/cm
Temperatura	26,6	°C

Prvo smo odredili ukupnu tvrdoću, a zatim smo odredili „m“- alkalitet koji je bio manji od ukupne tvrdoće. Stoga smo znali da je „m“- alkalitet upravo jednak karbonatnoj tvrdoći vode. Nakon toga smo ispitali i pH vrijednost i „p“- alkalitet. Očekivano, „p“- alkaliteta nije bilo budući da je voda imala pH vrijednost ispod praga od 8,2. Također se mjerila i električna

vodljivost koja bi se trebala smanjivati nakon provedenih postupaka uklanjanja karbonatne tvrdoće. Po završetku provođenja svih postupaka se radila analiza potrošnje kemikalija te potrošnje električne energije za svaki postupak posebno, kako bi se na kraju mogli definirati troškovi navedenih postupaka.

5.1. Dekarbonizacija vode vapnom

Postupak smo proveli u laboratoriju dodavanjem gašenog vapna (Ca(OH)_2) u vodu, s time prevodimo jako topive hidrogenkarbonate u netopivu karbonatnu formu, dakle reduciramo karbonatnu tvrdoću dok ukupna tvrdoća ostaje ista. Kako bi dobili što bolje rezultate nakon provedbe ovoga postupka potrebno je vodu konstantno miješati. Iz tog razloga smo posudu s vodom stavili na magnetsku mješalicu. Uzorak vode s vapnom smo ostavili dva sata na magnetskoj mješalici, kako bi došlo do taloženja karbonata. Sam proces miješanja prikazan je na sljedećoj slici.



Slika 15. Miješanje vode na magnetskoj mješalici

Nakon što smo isključili magnetsku mješalicu, taloženje karbonata na dnu je bilo vidljivo. Kako bismo uklonili karbonate koji su se istaložili na dnu, vodu smo filtrirali pomoću filter papira. Nakon filtriranja smo opet imali bistru vodu.



Slika 16. Filtriranje vode pomoću filter papira

Inače bi voda za dekarbonizaciju u industrijskoj primjeni trebala ispuniti sljedeće uvjete:

- $UT > KT$ (ne sadrži NaHCO_3)
- $KT > 7^\circ\text{nj}$ (uvjet ekonomičnosti)
- $KT - \text{CaT} < 3^\circ\text{nj}$ (MgT malog iznosa)

Međutim, nije uputno u vodu koja se obrađuje dodati bilo koju količinu vapna, jer nećemo uvijek dobiti zadovoljavajuće rezultate uklanjanja karbonatne tvrdoće. Stoga prije samog početka postupka dekarbonizacije vode vapnom treba napraviti proračun o količini vapna za dekarbonizaciju ovisno o tome koliko vode mislimo tretirati te kakvi su parametri vode.

Proces dekarbonizacije se može kontrolirati i preko pH vrijednosti:

- $\text{pH}=10,2$ – teoretska količina vapna
- $\text{pH}<10,2$ – nedostatak vapna
- $\text{pH}>10,2$ – suvišak vapna

5.1.1. Proračun potrebne količine vapna

Jednadžba za proračun količine dodatka vapna je sljedeća:

$$\text{CaO} = 10 * (KT^\circ + \text{CO}_2^\circ) \quad [\text{mg/l}] \quad (26)$$

CaO – količina vapna kojeg moramo nadodati (100% CaO) [mg/l]

KT° - karbonatna tvrdoća [°nj]

Važno je naglasiti da ova jednadžba vrijedi za 100% CaO, u daljnjem proračunu ćemo korigirat tu količinu budući da smo u laboratoriju koristili gašeno vapno $\text{Ca}(\text{OH})_2$. CO_2° je izražena u °nj i dobije se iz sljedeće formule:

$$\text{CO}_2^\circ = \text{CO}_2 / 7,85 \quad [^\circ\text{nj}] \quad (27)$$

CO_2 – količina slobodne ugljične kiseline u vodi [mg/l]

Količinu slobodne ugljične kiseline očitamo iz tablice 15.3. iz [10]. U tablici je dana ovisnost između udjela slobodne ugljične kiseline, karbonatne tvrdoće, pH vrijednosti te ugljične kiseline koja je vezana u obliku hidrogenkarbonata. Budući da znamo karbonatnu tvrdoću vode jednostavno smo očitali CO_2 iz tablice. Za karbonatnu tvrdoću $\text{KT} = 16,24^\circ\text{nj}$ očitali smo da je $\text{CO}_2 = 57,3 \text{ mg/l}$.

Budući da sada poznajemo kolika je količina slobodne ugljične kiseline u ovisnosti o karbonatnoj tvrdoći možemo izračunati CO_2° iz jed. (27):

$$\text{CO}_2^\circ = \text{CO}_2 / 7,85 = 57,3 / 7,85 = 7,299 \quad [^\circ\text{nj}]$$

Sada možemo izračunati i količinu vapna iz jed. (26):

$$\text{CaO} = 10 * (\text{KT}^\circ + \text{CO}_2^\circ) = 10 * (16,24 + 7,299) = 235,39 \quad [\text{mg/l}]$$

Ovo je teorijska količina vapna koju bi trebali nadodati (100% CaO), međutim mi smo koristili gašeno vapno ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) pa dobivenu količinu moramo podijeliti s 0,6 kako bi smo dobili količinu gašenog vapna. Još u obzir treba uzeti i razne nečistoće koje se mogu pojaviti u gašenom vapnu. Iz tog razloga količinu vapna trebamo podijeliti s 0,85 kako bi dobili što bolju procjenu stvarne količine gašenog vapna. Na kraju dolazimo do konačne količine gašenog vapna:

$$\text{CaO} = 235,39 / 0,6 / 0,85 = 461,55 \quad [\text{mg/l}] \quad (28)$$

Kako je naš uzorak vode bio 500 ml treba će samo polovica od izračunatog iznosa. Znači da u 500 ml vode trebamo dodati 230,77 mg gašenog vapna. Točna odvaga Ca(OH)_2 je bila 239 mg. Nakon toga je uslijedilo miješenje vode s vapnom te filtriranje na kraju postupka.

5.1.2. Rezultati dekarbonizacije vode vapnom

Nakon filtriranja vode proveli smo mjerenja kako bi ustanovili učinkovitost postupka, potrošnju energije te potrošnju kemikalija. Rezultat ćemo prikazati skupa s rezultatima uzoraka vode koju smo uzeli na početku iz zagrebačkog gradskog vodovoda (tab. 4)

Tablica 4. Rezultati dekarbonizacije vode vapnom

	Zagrebačka voda	Dekarbonizacija vapnom	Jedinice
"m"- alkalitet	5,8	4	mval/l
KT	16,24	11,2	°nj
pH	7,6	8,01	
"p" alkalitet	0	0,7	mval/l
Elek. vodljivost	658	504	$\mu\text{S/cm}$
Temperatura	26,6	27,1	°C

Iz dobivenih rezultata vidimo da je došlo do smanjenja karbonatne tvrdoće, što je bio i cilj provedena cijelog postupka, međutim još je karbonatna tvrdoća ostala relativno velika. Zbog toga se postupak dekarbonizacije vapnom primjenjuje onda kada nemamo velike zahtjeve za uklanjanjem karbonatne tvrdoće. Vidimo da je i pH vrijednost postala blago lužnata zbog dodavanja gašenog vapna. Uklanjanjem istaloženih karbonata došlo je i do smanjenja električne vodljivosti zbog smanjivanja broja iona kalcija i magnezija koji znatno utječu na električnu vodljivost.

Kako bi na kraju mogli dati dobar pregled svih postupaka te napraviti njihovu međusobnu usporedbu, važno je i analizirati i procijeniti potrošnju energije i kemikalija svakog procesa. Također ćemo izračunati utrošak kemikalija i energije za uklanjanje karbonatne tvrdoće od 1°nj, kako bismo mogli međusobno usporediti različite postupke. Nakon analize postupka došli smo do sljedećih procjena utrošaka energije i kemikalija:

Tablica 5. Potrošnja kemikalija i električne energije pri dekarbonizaciji vapnom

Količina: 500 ml vode	Dekarbonizacija vapnom	Jedinice
Utrošak kemikalija	239	mg
Utrošak kemikalija za 1 °nj	47, 42	mg/°nj
Potrošnja energije	0,016	kWh
Potrošnja energije za 1 °nj	0,0032	kWh/°nj

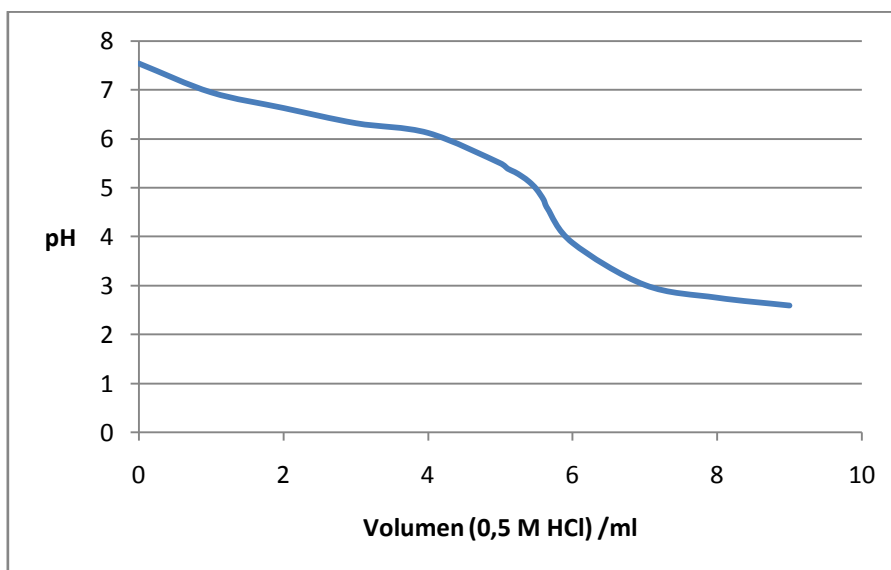
5.2. Postupak zakiseljavanja vode

Postupak zakiseljavanja vode proveli smo dodavanjem 0,5 M otopine HCl u vodu s ciljem smanjenja pH vrijednosti, odnosno transformacijom iona hidrogenkarbonata u ugljičnu kiselinu. Međutim, kako bi mogli precizno pratiti rezultate morali smo kloridnu kiselinu razrijediti te smanjiti koncentraciju otopine. Stoga je prije samog postupka zakiseljavanja bilo potrebno provesti proračun pripreme 0,5 M otopine HCl.

Kada smo dobili željenu otopinu dodavali smo je u zagrebačku vodovodnu vodu te pratili rezultate. Otopinu (0,5 M) smo dodavali pipetom, kako bi se mogao precizno odrediti utrošak otopine. Zakiseljavanje vode ima smisla samo do određene pH vrijednosti budući da na vrijednostima ispod pH 4,5 postoji ionako mali (zanemariv) broj iona hidrogenkarbonata, odnosno da je karbonatna tvrdoća izrazito mala.

**Slika 17. Zakiseljavanje vode**

Pomoću pH metra smo pratili promjenu pH – vrijednosti. Podatke smo bilježili sa svakim dodanim mililitrom otopine. Iz analize podataka smo dobili sljedeći dijagram:



Dijagram 1. Promjena pH-vrijednosti vode pri zakiseljavanju

Vodu smo zakiseljavali do pH vrijednosti 4,58 jer je pri toj pH vrijednosti iznos karbonatne tvrdoće zadovoljavajući. Pri navedenoj pH vrijednosti izmjerili smo „m“- alkalitet od 0,1 mval/l te smo za to utrošili 5,65 ml 0,5 M otopine HCl.

Nakon zakiseljavanja potrebno je provesti jedan od postupaka uklanjanja ugljičnog dioksida budući da u vodi imamo velike količine ugljičnog dioksida u obliku ugljične kiseline. Ugljična kiselina je nastala kao nusprodukt zakiseljavanja vode. Ugljični dioksid smo uklonili koristeći ultrazvučnu kupelj.



Slika 18. Ultrazvučna kupelj

Nakon što smo uklonili ugljični dioksid iz vode došlo je do taloženja kalcijevih i magnezijevih soli na dnu posude. Rezultate uklanjanja karbonatne tvrdoće smo obavili na uzorku uzetom nakon uklanjanja ugljičnog dioksida.

5.2.1. Priprema otopine HCl 0,5M

S deklaracije kloridne kiseline smo očitati sljedeće vrijednosti:

HCl, Kemika, Zagreb

- maseni udio $w = 36,5\%$
- gustoća $\rho = 1,18 \text{ g/cm}^3$
- molna masa $M = 36,46 \text{ g/mol}^{-1}$

Prvo moramo odrediti koncentraciju otopine kako bi znali koliko kloridne kiseline moramo dodati kako bi dobili 0,5 M otopinu. Koncentracija otopine je definirana kao:

$$c = \frac{n}{V} \quad (29)$$

c – koncentracija otopine [mol/l]

n – množina tvari [mol]

V – volumen otopine [m^3]

Budući da znamo koliki nam je maseni udio lako je onda izračunati koncentraciju preko masenog udjela. Maseni udio je definiran kao:

$$w(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{m(\text{otopine})} = \frac{m(\text{HCl})}{\rho * V(\text{otopine})} \quad (30)$$

w – maseni udio [%]

$m(\text{otopine})$ - [kg]

$m(\text{HCl})$ - [kg]

Znamo da nam je množina tvari jednaka:

$$n = \frac{m}{M} \quad (31)$$

Korištenjem jed.(30) za izražavanje mase, te korištenjem jed.(28) dolazimo do konačnog izraza za maseni udio iz kojeg možemo odrediti koncentraciju otopine.

$$w = \frac{m(HCl)}{m(otopine)} = \frac{m(HCl)}{\rho * V(otopine)} = \frac{c * M * V(otopine)}{\rho * V(otopine)} = \frac{c * M}{\rho} \quad (32)$$

Ako izrazimo koncentraciju otopine iz jed.(31) dobijemo c jer već znamo sve ostale podatke.

$$c = \frac{w * \rho}{M} = \frac{0,365 * 1180}{36,46} = 11,813 \quad [\text{mol/l}] \quad (33)$$

Kada smo izračunali koncentraciju kloridne kiseline znamo izračunati koliko je potrebno vode da bi dobili otopinu koncentracije 0,5 M. Množina tvari ostaje ista. Želimo dobiti 100 ml (V_2) 0,5 M otopine pa je proračun sljedeći:

$$n_1 = n_2 \quad (34)$$

Koristeći jed.(28) dobivamo da je:

$$c_1 V_1 = c_2 V_2 \quad (35)$$

Poznati su sljedeći parametri:

$$V_2 = 100 \text{ ml}$$

$$c_1 = 11,813 \text{ mol/l}$$

$$c_2 = 0,5 \text{ mol/l}$$

Jednostavnim uvrštavanjem u jed.(34) dobivamo potreban volumen kojeg moramo dodati u vodu kako bismo dobili koncentraciju otopine od 0,5 mol/l.

5.2.2. Rezultati zakiseljavanja vode

Nakon što smo uklonili ugljični dioksid iz vode, uzeli smo uzorak na kojem smo proveli mjerenja. Mjerili smo iste parametre kao i kod prethodnog postupka kako bismo mogli kvalitativno usporediti različite postupke. Rezultati su prikazani sljedećom tablicom:

Tablica 6. Rezultati zakiseljavanja vode

	Zagrebačka voda	Zakiseljavanje	Jedinice
"m"- alkalitet	5,8	0,1	mval/l
KT	16,24	0,28	°nj
pH	7,6	5,05	
"p" alkalitet	0	0	mval/l
Elek. vodljivost	658		μS/cm
Temperatura	26,6	26,1	°C

Iz rezultata je vidljivo da je došlo do drastičnog smanjenja karbonatne tvrdoće te je skoro u potpunosti uklonjena. Međutim vidimo da je pH vrijednost 5,05, što je blago kisela voda. Ukoliko bismo imali ovakvu vodu u nekom postrojenju moglo bi doći do oštećenja sustava, jer je voda s nižim pH vrijednostima agresivnija. Upravo je ovo jedan od razloga zbog kojih se ovaj način uklanjanja karbonatne tvrdoće ne koristi u tehničkim primjenama, ali smo ga proveli laboratorijski kako bi ga mogli usporediti s ostalim procesima.

U sljedećoj tablici su prikazane potrošnje kemikalija i energije za ovaj postupak:

Tablica 7. Potrošnja kemikalija i električne energije pri zakiseljavanju vode

Količina: 500 ml vode	Zakiseljavanje vode	Jedinice
Utrošak kemikalija	5,65	ml
Utrošak kemikalija za 1 °nj	0,354	ml/°nj
Potrošnja energije	0,02	kWh
Potrošnja energije za 1 °nj	0,0012	kWh/°nj

5.3. Ionska izmjena

Postrojenje ionske izmjene u laboratoriju se sastoji od pet stupaca, koji su prikazani sljedećom slikom:

- slabo kiseli stupac
- jako kiseli stupac
- slabo bazni stupac
- jako bazni stupac
- miješani stupac



Slika 19. Laboratorijsko postrojenje ionske izmjene

Pozornost treba obratiti posebno na slabo kiseli filter, budući da on smanjuje karbonatnu tvrdoću vode. Kako bi smo mogli dati valjane rezultate potrošnje energije i kemikalija pri ovom postupku uklanjanja karbonatne tvrdoće potrebno je analizirati slabo kiseli filter u smislu potrošnje energije peristaltičke pumpe te potrošnje kemikalija za regeneraciju.

Regeneracija se obavlja pomoću 6% otopine HCl, a tu otopinu dobijemo miješanjem 33% otopine HCl sa dekationiranom vodom. Dekationiranu vodu nećemo uzimati u obzir prilikom izračuna troškova budući da dekationiranu vodu dobivamo kao „nusprodukt“ cijelog procesa. Stoga nas u smislu utroška kemikalija zanima samo potrošnja 33% otopine HCl za regeneraciju.

Za slabi kiseli filter poznati su nam sljedeći relevantni podaci:

- volumen mase: 5 l
- jedinična količina za regeneraciju: 70 g/HCl
- količina HCl za regeneraciju: 350 g
- koncentracija za regeneraciju: 6%
- početna koncentracija kiseline: 33%
- količina HCl početne koncentracije za regeneraciju: 1061 g
- gustoća HCl početne koncentracije: 1,1173 kg/l
- volumni omjer miješanja: 5,03

Iz podataka vidimo da nam je potrebno 1061 g 33% otopine HCl kako bi uspješno proveli regeneraciju slabo kiselog filtra. Poslije regeneracije slijedi ispiranje demi vodom sve dok se ne

ustali „m“- alkalitet i pH vrijednost. Važno je naglasiti da pomoću jedne regeneracije možemo dobiti približno 650 l dekarbonizirane vode. Potrošnja energije za ovaj proces se odnosi na potrošnju električne energije peristaltičke pumpe za regeneraciju. Međutim, zagrebačka vodovodna voda je spojena na liniju ionske izmjene preko reducir ventila, koji služi za regulaciju željenog tlaka. Tlak iz vodovoda je onaj koji „gura“ vodu preko slabo kiselog filtra. Iskustveno znamo da nam je potreban pad tlaka od 0,5 bar-a kako bi voda nesmetano strujala u ionskoj izmjeni. Upravo iz tog razloga moramo uzeti u obzir i uloženu energiju da bi se ostvario potrební pad tlaka kako bi imali što točniji izračun potrošnje energije. Kako bi smo kompenzirali taj pad tlaka provest ćemo proračun dodatne pumpe koja će zamijeniti razliku tlaka iz vodovodnih instalacija. Za izračun potrošnje energije peristaltičke pumpe pomoći će nam sljedeći podaci:

- protok regenerata: 0,616 l/min
- vrijeme uvođenja kiseline: 20 min
- protok demi vode za ispiranje: 0,616 l/min
- vrijeme ispiranja: 80 min

Potrošnja energije peristaltičke pumpe svodi se regeneraciju te ispiranje slabo kiselog filtra. Iz prospekta proizvođača peristaltičke pumpe (Watson/Marlow 603 s/r) znamo da nam je maksimalna snaga pumpe 250 W pa ćemo to smatrati našom nazivnom snagom koju trošimo za regeneraciju i ispiranje. Znamo koliko nam je trajalo ispiranje i regeneracija te možemo izračunati potrošnju energije pumpe u kWh iz jed.(36).

- Ukupno vrijeme trajanja (regeneracija i ispiranje): 100 min
- Snaga pumpe: 250 W

$$E_1 = 250 \cdot 1,667 = 416,67 \text{ Wh} = 0,417 \text{ kWh} \quad (36)$$

Potrebno je još napraviti proračun za snagu pumpe, koja će zamijeniti razliku tlaka cjevovoda. Za izračun snage pumpe su nam potrebni sljedeći podaci:

- Stupanj korisnosti pumpe ($\eta = 0,4 - 0,8$)
- Pad tlaka uzrokovan vodovodom ($\Delta p = 0,5 \text{ bar}$)
- Protok vode prilikom ionske izmjene ($V = 0,001 \text{ m}^3/\text{min}$)

$$P = \frac{V \cdot \Delta p}{\eta} \quad [\text{W}] \quad (37)$$

$$P = (0,001/60) * (0,5 * 10^5) / 0,6 = 1,389 \text{ W} \quad (38)$$

Budući da nam treba potrošnja električne energije, snagu pumpe moramo dodatno uvećati za električni stupanj iskoristivosti ($\eta_{EL} = 0,9$).

$$P = 1,389 / 0,9 = 1,54 \text{ W} \quad (39)$$

Sada smo dobili potrebnu električnu snagu pumpe koja bi mogla zamijeniti potrebnu snagu da se savlada pad tlaka na filtru K1 (a koju inače dobivamo direktno iz vodovodnog sustava).

5.3.1. Rezultati ionske izmjene

Utrošak 6% otopine HCl za regeneraciju je jedini utrošak kemikalija u ovome procesu. Trošak za ionsku masu se ovdje zanemaruje. Uobičajeno je da ionska masa ima trajnost 10-20 godina i na jednoj masi se može obaviti nebrojeno puno regeneracija te ponovnih ionskih izmjena, tako da se kroz eksploataciju cijena mase može za praktične potrebe zanemariti. Budući da se regeneracija provodi tek nakon što dobijemo 650 l korisne vode, moramo uzeti veću količinu vode za izračun troškova kemikalija i potrošnje električne energije kako bismo mogli uzeti u obzir troškove regeneracije. Iz toga razloga ćemo za ovaj proces rezultate utroška energije i kemikalija svesti na utrošak po jednoj regeneraciji, odnosno utrošak energije i kemikalija za dobivanje 650 l korisne vode.

Rezultati smanjivanja karbonatne tvrdoće ionskom izmjenom su prikazani sljedećom tablicom (tab.8):

Tablica 8. Rezultati ionske izmjene vode

	Zagrebačka voda	Ionska izmjena	Jedinice
"m"- alkalitet	5,8	0,5	mval/l
KT	16,24	1,4	°nj
pH	7,6	3,9	
"p" alkalitet	0	0	mval/l
Elek. vodljivost	658	330	μS/cm
Temperatura	26,6	26,7	°C

Potrošnja električne energije za količinu vode od 650 l je jednaka zbroju potrošnje pumpe za regeneraciju te pumpe koja je zamijenila pad tlaka u vodovodu, odnosno pumpe koja provodi vodu kroz ionsku izmjenu. Ako znamo da je protok pri ionskoj izmjeni 1 l/min potrebno je 10,83 h kako bi kroz ionsku izmjenu prošlo 650 l vode. Stoga možemo izračunati potrošnju električne energije u kWh.

$$E_2 = 1,54 * 10,83 = 16,68 \text{ Wh} = 0,017 \text{ kWh} \quad (41)$$

Stoga je ukupna utrošena energija po regeneraciji zbroj utrošaka energije dvaju pumpi:

1. Potrošnja energije za regeneraciju: 0,417 kWh
2. Potrošnja energije za ionsku izmjenu: 0,017 kWh

Ukupna potrošnja energije za dobivanje 650 l korisne vode:

$$E_{uk} = 0,417 + 0,017 = 0,434 \text{ kWh} \quad (42)$$

Potrošnja energije i kemikalija za ionsku izmjenu:

Tablica 9. Potrošnja kemikalija i električne energije pri ionskoj izmjeni vode

Količina: 650 l vode	Ionska izmjena	Jedinice
Utrošak kemikalija	949,6	ml
Utrošak kemikalija za 1 °nj	63,99	ml/°nj
Potrošnja energije	0,434	kWh
Potrošnja energije za 1 °nj	0,029	kWh/°nj

6. RANGIRANJE TEHNOLOŠKIH POSTUPAKA UKLANJANJA KARBONATNE TVRDOĆE VODE

Kako bi smo usporedili različite tehnološke procese uklanjanja karbonatne tvrdoće vode i dali pregled efikasnosti i cijene svakoga postupka, rangirat ćemo postupke prema sljedećim kriterijima:

1. Stupanj smanjenja karbonatne tvrdoće vode
2. Potrošnja električne energije
3. Potrošnja kemikalija
4. Cijena

Kako bi razlika u cijeni, potrošnji energije i kemikalija bila bolje uočljiva, koristiti ćemo količinu vode od 1000 l kako bi smo rangirali postupke. Za postupak ionske izmjene ćemo pretpostaviti da smo napravili dvije regeneracije budući da se pomoću jedne regeneracije može dobiti samo 650 l vode sa smanjenom karbonatnom tvrdoćom.

6.1. Rangiranje prema stupnju smanjenja karbonatne tvrdoće

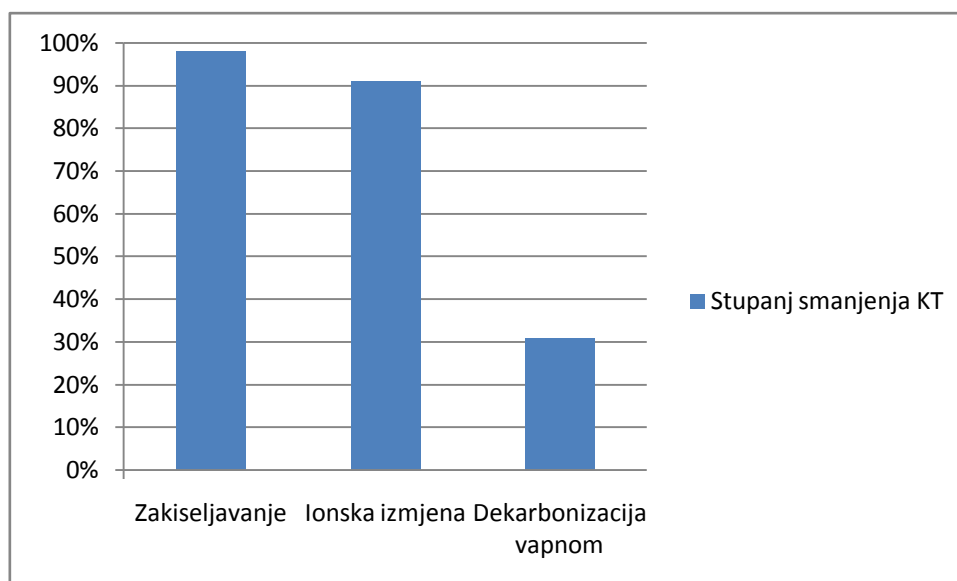
Pomoću sljedeće tablice ćemo prikazati međusobnu usporedbu rezultata različitih procesa u pogledu uklanjanja karbonatne tvrdoće vode.

Tablica 10. Smanjenje karbonatne tvrdoće

	Zagrebačka voda	Dekarbonizacija vapnom	Zakiseljavanje	Ionska izmjena	Jedinica
KT	16,24	11,2	0,28	1,4	°nj

Iz rezultata vidimo da je do najvećeg smanjenja karbonatne tvrdoće došlo kod postupka zakiseljavanja vode, gdje je karbonatna tvrdoća skoro potpuno uklonjena. Nakon toga slijedi ionska izmjena te na kraju dekarbonizacija vode vapnom. Karbonatna tvrdoća ostala je još relativno velika nakon postupka dekarbonizacije vapnom.

Pomoću dijagrama ćemo pokazati stupanj uklanjanja karbonatne tvrdoće.



Dijagram 2. Stupanj smanjenja KT

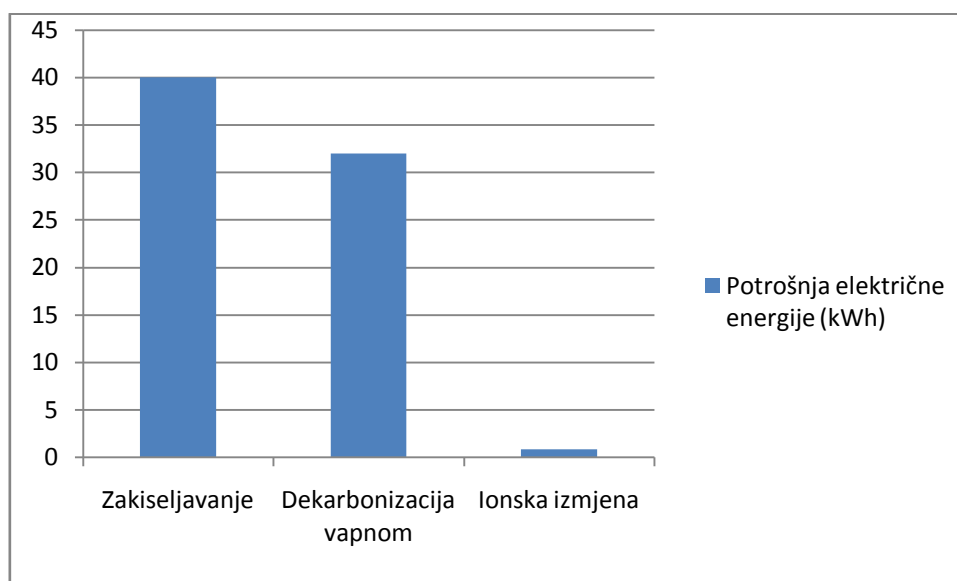
6.2. Rangiranje prema potrošnji električne energije

Usporedba postupaka po količini potrošene električne energije:

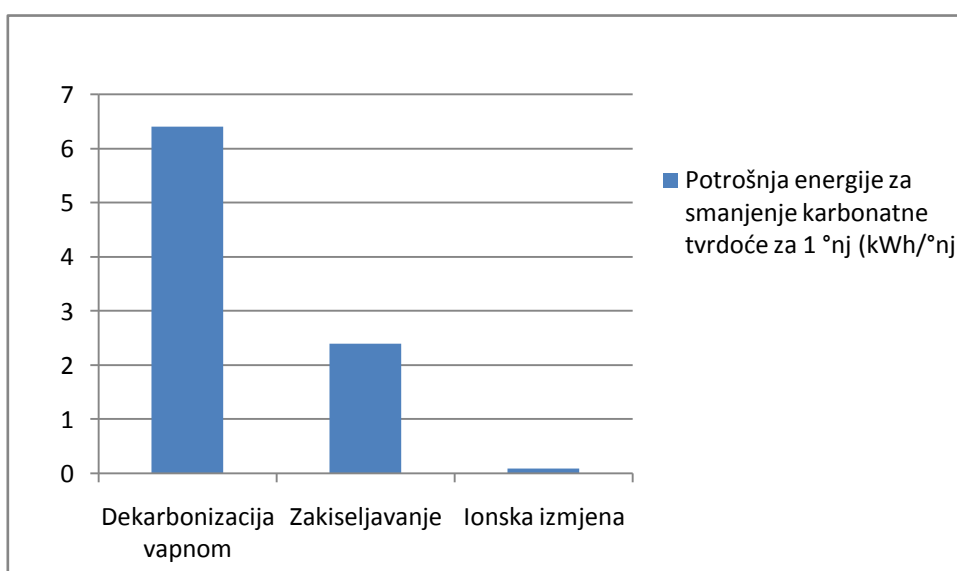
Tablica 11. Utrošak električne energije

Količina: 1000 l	Dekarbonizacija vapnom	Zakiseljavanje	Ionska izmjena	Jedinice
Potrošnja energije	32	40	0,342	kWh
Potrošnja energije za 1°nj	6,4	2,4	0,045	kWh/°nj

Vidimo da je utrošak električne energije kod ionske izmjene zanemariv u odnosu na ostala dva postupka. Međutim, na ovu količinu vode procesu ionske izmjene je trebalo daleko najviše vremena da ostvari željeno uklanjanje karbonatne tvrdoće. Zbog toga što je protok kod ionske izmjene vode relativno slab (1 l/min), nije potrebna pumpa koja troši mnogo energije pa je zbog toga ovako velika razlika u potrošnjama električne energije. Prikazan je i podatak potrošnje električne energije za uklanjanje karbonatne tvrdoće u iznosu od 1 °nj i to za količinu vode od 1000 l. Potrošnja energije za smanjivanje karbonatne tvrdoće za 1 °nj nam je ujedno daje i ocjenu kvalitete samog procesa budući da nam daje omjer utrošene energije i efikasnosti samog procesa.



Dijagram 3. Potrošnja električne energije



Dijagram 4. Potrošnja električne energije za smanjenje karbonatne tvrdoće u iznosu od 1 °nj

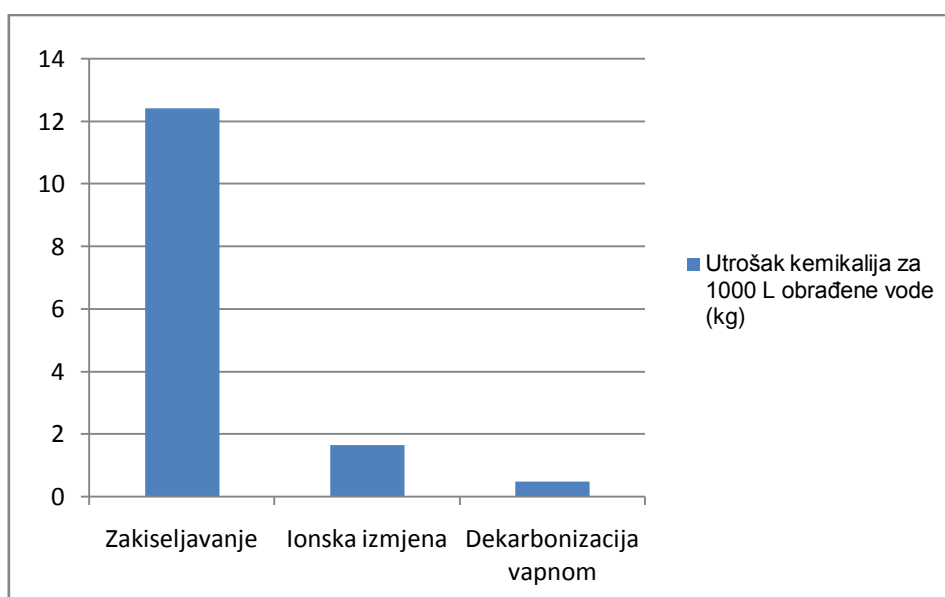
6.3. Rangiranje prema potrošnji kemikalija

Potrošnja kemikalija jedan je od najvažnijih parametara zbog toga što će cijena samog postupka uklanjanja karbonatne tvrdoće uvelike ovisiti o potrošnji kemikalija. Stoga je važno dati međusobnu usporedbu navedenih postupaka jer cijena uvijek važan parametar pri izboru procesa. Potrošnja kemikalija prikazana je sljedećom tablicom:

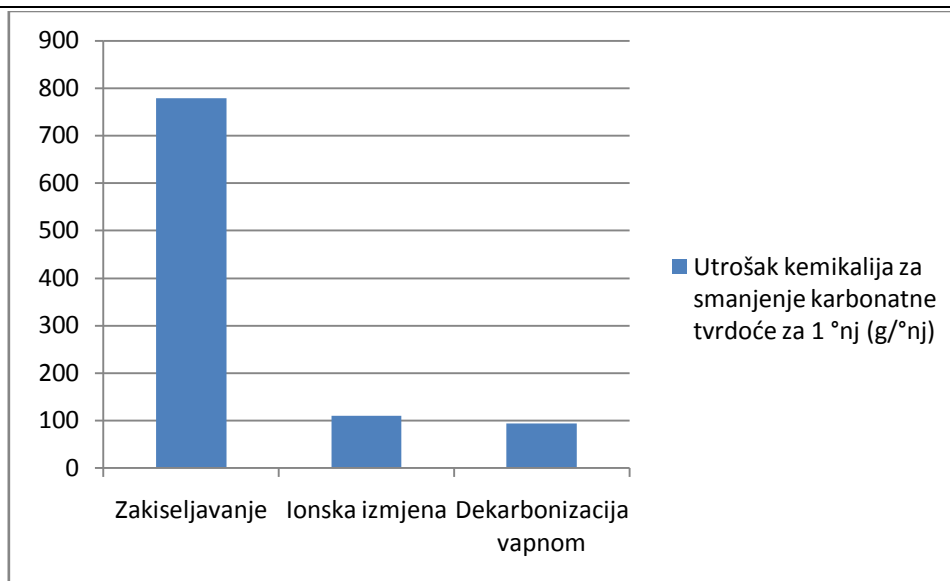
Tablica 12. Utrošak kemikalija za 1000 L obrađene vode

Količina: 1000 l	Dekarbonizacija vapnom	Zakiseljavanje	Ionska izmjena	Jedinice
Potrošnja kemikalija	0,478	12,43	1,63	kg
Potrošnja kemikalija za 1°nj	94,84	778,82	109,84	g/°nj

Vidimo da je utrošak vapna najmanji, a utrošak 36,5 % otopine HCl za zakiseljavanje najveći. Ovo će imati veliki utjecaj na cijenu samog postupka iz razloga jer je kloridna kiselina relativno skupa u odnosu na gašeno vapno.

**Dijagram 5. Utrošak kemikalija**

Potrebno je još prikazati dijagram potrošnje kemikalija, sveden na potrošnju kemikalija za smanjivanje karbonatne tvrdoće u iznosu od 1 °nj.



Dijagram 6. Utrošak kemikalija za smanjenje karbonatne tvrdoće u iznosu od 1 °nj

6.4. Rangiranje prema cijeni

Cijena je nekada odlučujući parametar pri izboru različitih postupka za uklanjanje karbonatne tvrdoće vode. Stoga je važno da postupak ima prihvatljivu cijenu kako bi bio konkurentan te da ima zadovoljavajući stupanj uklanjanja karbonatne tvrdoće. Određivanje cijene postupaka u praksi zna nekada biti otežano budući da ima puno faktora koji utječu na cijenu. Cijena postupaka koje smo proveli u laboratoriju će bit isključivo formirana od cijene potrošnje električne energije te cijene utroška kemikalija. Analiza troškova uzrokovanih potrošnjom kemikalija prikazana je u tablici 13, a podaci o cijeni pojedinih kemikalija dobiveni su iz tvrtki „Kemika“ Zagreb (Otopine HCl) i Röfix Hrvatska (Gašeno vapno), usmenim upitom telefonom dana 14.12.2012. godine:

Tablica 13. Pregled troškova utroškom kemikalija za 1000 L obrađene vode

Količina: 1000 l	Dekarbonizacija vapnom	Zakiseljavanje	Ionska izmjena	Jedinice
Utrošak kemikalija	0,478	12,43	1,63	kg
Naziv kemikalije	Gašeno vapno	36,5 % otopina HCl	33 % otopina HCl	
Cijena kemikalija	6,36	60	50	kn/l + (PDV)
Cijena postupka	1,4	678	73	kn/1000 l + (PDV)
Ukupna cijena postupka (+PDV)	1,75	847,5	91,25	kn/1000 l

Iz dobivenih rezultata jasno se vidi da je trošak zakiseljavanja daleko najveći budući da se koristila skupa kloridna kiselina koncentracije 36,5 %, a i potrebno je utrošiti 11,3 l kako bi tretirali 1000 l vode. Cijena postupka dekarbonizacije vapnom je zanemariva u odnosu na ostala dva postupka ali ne treba zaboraviti da je taj postupak imao i najmanji stupanj smanjenja karbonatne tvrdoće.

Kako bi smo dobili sveukupno troškove cijene za svaki postupak, potrebno je napraviti i izračun troškova potrošnje električne energije. Izračun troškova energije ćemo prikazati pomoću sljedeće tablice:

Tablica 14. Pregled troškova električne energije

Količina: 1000 l	Dekarbonizacija vapnom	Zakiseljavanje	Ionska izmjena	Jedinice
Potrošnja energije	32	40	0,86	kWh
Cijena električne energije	0,84	0,84	0,84	kn/kWh + (PDV)
Cijena postupka	26,88	33,6	0,72	kn/kWh + (PDV)
Ukupna cijena (+PDV)	36,29	42	0,90	kn/1000 l

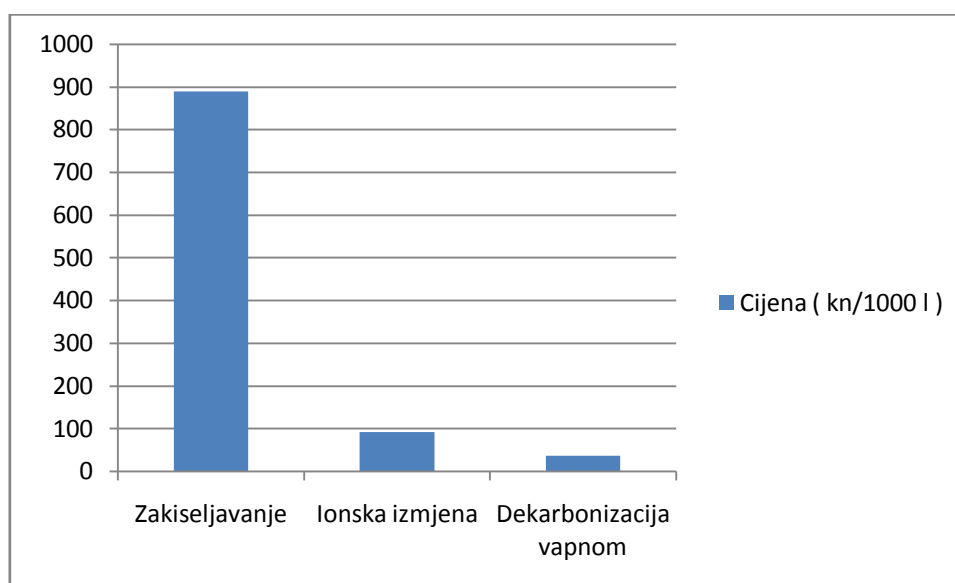
Važno je napomenuti da je ovakav proračun troškova pojednostavljen ali nam ipak daje kvalitativan uvid u međusobnu usporedbu osobina svakog od ovih procesa. Iako smo izračun troškova pojednostavnili, pregled cijena troškova energije i kemikalija dobrim dijelom pokazuje stvarno stanje ovih procesa. Potrebno je zbrojiti troškove električne energije te troškove kemikalija kako bi smo dobili konačni trošak za svaki proces. Cijena svakog postupka izražena je po jediničnoj količini vode od 1000 l. Ukupna cijena svakog postupka prikazana je u tab.15.

Tablica 15. Ukupna cijena postupaka za 1000 L obrađene vode

Količina: 1000 l	Dekarbonizacija vapnom	Zakiseljavanje	Ionska izmjena	Jedinice
Ukupna cijena kemikalija	1,75	847,5	91,25	kn/1000 l
Ukupna cijena energije	36,29	42	0,9	kn/1000 l
Ukupna cijena (+PDV)	38,04	889,5	92,15	kn/1000 l

Cijena postupka zakiseljavanja vode je izuzetno visoka u odnosu na ostala dva postupka, to je jedan od značajnijih razloga zašto ovaj postupak teško pronalazi svoju primjenu u praksi. Dekarbonizacija vapnom je najjeftiniji postupak ali ujedno i najlošiji po stupnju smanjenja

karbonatne tvrdoće, dok je proces ionske izmjene kompromis cijene i kvalitete uklanjanja karbonatne tvrdoće iz vode.



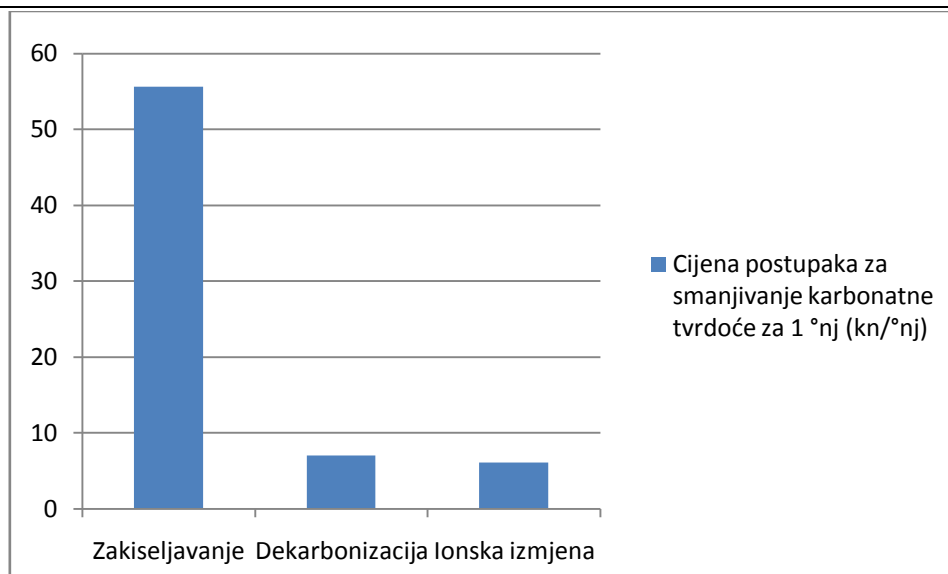
Dijagram 7. Ukupna cijena različitih postupaka

Potrebno je još prikazati ukupnu cijenu postupka za smanjenje karbonatne tvrdoće u iznosu od 1 °nj kako bi mogli bolje međusobno usporediti efikasnosti različitih procesa, uzimajući u obzir i cijenu samog postupka.

Tablica 16. Ukupna cijena postupaka za smanjenje karbonatne tvrdoće od 1 °nj

Količina: 1000 l	Dekarbonizacija vapnom		Ionska izmjena	Jedinice
Potrošnja kemikalija za 1°nj	0,04	0,708	0,098	l/°nj
Cijena kemikalija	6,36	60	50	kn/l + (PDV)
Cijena postupka	0,25	42,48	4,9	kn/°nj
Potrošnja energije za 1°nj	6,4	2,4	0,045	kWh/°nj
Cijena električne energije	0,84	0,84	0,84	kn/kWh + (PDV)
Cijena postupka	5,38	2,02	0,04	kn/°nj + (PDV)
Ukupna cijena postupka za 1 °nj + PDV	7,04	55,62	6,17	kn/°nj

Iz tab. 16 vidimo da je postupak ionske zamjene najefikasniji s obzirom na sveukupnu cijenu samog postupka. Odmah iza slijedi dekarbonizacija vapnom te na kraju postupak zakiseljavanja koji ekonomski potpuno nekonkurentan navedenim postupcima.



Dijagram 8. Ukupna cijena različitih postupaka za smanjenje karbonatne tvrdoće u iznosu od 1 °nj

7. ZAKLJUČAK

Ako su zahtjevi pripreme vode takvi da voda mora imati smanjenu karbonatnu tvrdoću ili da je karbonatna tvrdoća potpuno uklonjena, tada je potrebno primijeniti jedan od tehnoloških postupaka za tu svrhu.

Nakon provedenih tehnoloških postupaka smanjivanja karbonatne tvrdoće vode u laboratorijskom mjerilu dobiveni su rezultati koji su se mogli usporediti na razne načine. Analizirajući postupke te koristeći rezultate mjerenja utvrđen je potrošak energije i kemikalija za svaki proces posebno. Na osnovu utroška kemikalija i energije određeni su troškovi svih postupaka te na taj način se pokušalo dati odgovor o optimalnom postupku. Važno je napomenuti da izračunati troškovi energije i kemikalija te tako i ukupni troškovi postupaka predstavljaju samo pojednostavljeni pristup za izračun troškova. Izračun troškova stvarnih postupaka može sadržavati još više varijabli koje mi u laboratorijskom mjerilu nismo uzimali u obzir. Još je važno napomenuti da laboratorijski postupci nisu optimizirani te bi se stoga cijena realnog postupaka mogla dodatno umanjiti optimiziranjem postojećeg postrojenja. Cilj provedenih laboratorijskih eksperimenata je bio dati kvalitativnu usporedbu između različitih procesa te rangirati ih po kriterijima cijene, potrošnje energije i kemikalija te prema stupnju smanjenja karbonatne tvrdoće. Navedeni kriteriji nam služe da odredimo najefikasniji postupak tj. onaj postupak koji će dati najveći stupanj iskoristivosti uz najnižu moguću cijenu.

Postupak ionske izmjene vode se pokazao kao optimalan budući da ima najbolji omjer cijene i stupnja uklanjanja karbonatne tvrdoće vode. Zakiseljavanje vode će teško pronaći svoju primjenu u praksi jer je skoro deset puta skuplje od postupka ionske izmjene uz neznatne razlike stupnja smanjenja karbonatne tvrdoće. Cijena uklanjanja 1 °nj kod dekarbonizacije vapnom je približno jednaka ionskoj izmjene, međutim, problem je što je smanjenje karbonatne tvrdoće vode limitirano tj. s ovim postupkom nije moguće potpuno ukloniti karbonatnu tvrdoću već se ona može samo smanjiti. Zbog navedenih karakteristika se ovaj proces koristi onda kada nemamo velike zahtjeve za pripremu vode, a želimo jeftin postupak.

POPIS LITERATURE

- [1] Podloge za slušanje kolegija „Voda, gorivo i mazivo“, 2009/10.
- [2] Earth System Research: <http://www.esrl.noaa.gov/>, prosinac 2012.
- [3] Industrial Minerals Association North America: www.ima-na.org, prosinac 2012.
- [4] Wikipedia: <http://hr.wikipedia.org/>, Zajednički poslužitelj slika, prosinac 2012.
- [5] Kölle, W.: Wasseranalysen - richtig beurteilt, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, 2003.
- [6] Danamark Watercar: <http://danamark.com/>, Decarbonisation Ion Exchange for Scale Control, prosinac 2012.
- [7] American Water Works Association, and American Society of Civil Engineers, Water Treatment Plant Design, Fourth edition, New York: McGraw-Hill, 2005.
- [8] GE Water and Process Technologies: <https://knowledgecentral.gewater.com/>, veljača 2012.
- [9] Waterline: <http://www.waterline.hr/>, Priručnik za vodu, prosinac 2012.
- [10] WABAG Handbuch: Wasser, 9. Auflage, Essen: Vulkan-Verlag, 2000
- [11] SME Development: <http://www.sme-gtz.org.vn>, Water Treatment, Cycle Chemistry, Boiler Operation and Related Problems/Failures on Steam Generator Systems > 30 bar, prosinac 2012.
- [12] Flynn, D.: The Nalco Water Handbook, Third edition, New York: McGraw-Hill, 2009.